

MÉTODO
PARA A DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA
DOS ÁCIDOS TARTÁRICO E MÁLICO E DA ALCALINIDADE
DOS MOSTOS POR ELECTROTITULAÇÃO ⁽¹⁾

POR

CARLOS DE MIRANDA PATO

E

MANUEL DE SOUZA E HOLSTEIN BECK

(Centro Nacional de Estudos Vitivinícolas)

ÍNDICE

INTRODUÇÃO	2
PRINCÍPIOS TEÓRICOS	4
EQUAÇÃO DE TITULAÇÃO	4
ESTABILIZAÇÃO DOS VALORES <i>pK</i>	6
Cálculo do valor $pH_x = \frac{pK_{T_1} + pK_{T_2}}{2}$	8
Cálculo dos <i>pK</i>	12
DETERMINAÇÃO DO ÁCIDO TARTÁRICO (T) E DO ÁCIDO MÁLICO (M)	14
Equação resolvente	17
Cálculo de <i>N</i> ₁	17
Cálculo de <i>N</i> ₂	17
DETERMINAÇÃO DA ALCALINIDADE	18
VERIFICAÇÃO DO MÉTODO	19
MATERIAL UTILIZADO	19
Aparelhagem	19
Reagentes	19
Padrão de Michaelis	19
Padrão de <i>pH</i> = 3,16	19

⁽¹⁾ Comunicação apresentada às I Jornadas Vitivinícolas. Novembro, 1962.

TÉCNICA OPERATÓRIA	19
RESULTADOS	20
<i>Influência do açúcar.</i>	22
<i>Interferência do ácido cítrico</i>	22
<i>Eficiência em mostos</i>	22
PERSPECTIVAS DE UTILIZAÇÃO DO MÉTODO EM VINHOS	26
Precipitações tartáricas	26
<i>Cremortártaro</i>	26
<i>Tartarato de cálcio</i>	26
<i>Adições de ácido tartárico</i>	26
<i>Fermentação maloláctica</i>	26
APÊNDICE	27
1 — ÁCIDOS DIPRÓTICOS—MÉTODO DE CÁLCULO UTILIZADO.	27
2 — DETERMINAÇÃO DOS INTERVALOS DE TITULAÇÃO MAIS	
CONVENIENTES	30
SUMÁRIO	32
RÉSUMÉ	32
SUMMARY	34
BIBLIOGRAFIA	35

INTRODUÇÃO

Para salientar o interesse de que se reveste o conhecimento da composição química dos mostos, em especial no que se refere aos seus constituintes ácidos, parece-nos suficiente citar as seguintes palavras de RIBÉREAU GAYON & PEYNAUD (1960):

«La connaissance de l'évolution de l'acidité du raisin au cours de la maturation a une grande importance pour la compréhension de la constitution future du vin. Elle ne se résume pas à suivre l'acidité titrable et le pH. On sait que l'acidité du raisin est composée de trois acides organiques: les acides tartrique, malique et, pour une petite quantité, citrique. Chacun de ces acides a son comportement propre au cours de la maturation, de même que plus tard pendant la fermentation et la conservation du vin, et c'est ce comportement individuel qui pour une grande part, règle la composition du vin et détermine sa qualité. Une remarque souligne — bien l'importance des facteurs de l'acidité: lorsqu'on considère des vignobles de vins fins, donnant des rendements faibles, on observe d'une année à l'autre une assez bonne constance de

la richesse en sucres des moûts; par contre les acidités varient beaucoup. Les millésimes sont différenciés autant par l'acidité des vins que par leur richesse alcoolique ».

O conhecimento detalhado da composição ácida dos mostos é efectivamente de valor indiscutível. Nem sempre, todavia, é possível realizar a série de análises fastidiosas que esse conhecimento exige.

Na realidade, embora limitemos o nosso interesse ao conhecimento dos teores em ácido tartárico e málico, — uma vez que a soma destes dois ácidos no mosto representa nunca menos de 95 % do total de ácidos orgânicos — a verdade é que devido ao facto dos métodos analíticos de que se dispõe para a análise do ácido málico não serem plenamente satisfatórios, torna-se normalmente necessária a realização das seguintes determinações:

Acidez total — por electrotitulação a pH 7

Ácido tartárico — por um método rigoroso — Kling ou Mário Pato

pH

Alcalinidade das cinzas

Amónio

Fosfatos

Uma vez conhecida a fracção livre dos ácidos orgânicos (acidez total corrigida dum valor função do teor em fosfatos), a fracção salificada (alcalinidade das cinzas mais o amónio), o pH e o ácido tartárico, determina-se por diferença, e a partir dum balanço físico-químico, o valor que corresponde ao ácido málico.

A soma de trabalho e tempo que a série de determinações exige, é enorme. Parece-nos, pois, de grande utilidade o estudo dum método que permita a determinação rápida, por meio de uma única electrotitulação, não só da acidez total como também dos ácidos tartárico e málico e da alcalinidade orgânica dos mostos.

O estudo que realizámos permitiu-nos estabelecer uma técnica simples e conduz a resultados plenamente satisfatórios. O presente trabalho pretende dar uma breve notícia desses estudos, descrever a técnica que se estabeleceu e apresentar alguns dos resultados obtidos.

PRINCÍPIOS TEÓRICOS

EQUAÇÃO DE TITULAÇÃO

Podemos considerar o mosto como uma solução de vários electrólitos onde existem portanto aniões e catiões. Em virtude da condição necessária de electroneutralidade, é forçoso que se verifique o equilíbrio expresso pela seguinte equação:

$$\sum A_s^- + \sum A_w^- + OH^- = \sum M^+ + H^+$$

em que:

$\sum A_s^-$ — representa a soma das concentrações das diferentes funções ácidas fortes, que se consideram completamente dissociadas.

$\sum A_w^-$ — a soma das fracções ionizadas das várias funções ácidas fracas.

$\sum M^+$ — a soma das concentrações dos diferentes catiões.

Se procedermos à neutralização desta solução por intermédio da adição duma base forte, e se representarmos por bs a quantidade de base adicionada em dado ponto da curva de titulação, podemos escrever:

$$\sum A_s^- + \sum A_w^- + OH^- = \sum M^+ + bs + H^+ \quad (1)$$

Dado que só estudaremos a curva de titulação na região em que o pH é inferior a pH = 8 poder-se-á perfeitamente desprezar o valor de OH^- em (1) pois será inferior a $1/10^6$ c. c. N/l.

A concentração de catiões excede a de aniões minerais do valor $\sum M^+ - \sum A_s^-$. Se designarmos este valor por alcalinidade, e o representarmos por Alc , podemos pôr:

$$\sum A_w^- = H^+ + Alc + bs \quad (2)$$

Para o caso dum mosto e limitando o estudo da curva de titulação à zona entre pH 3 e pH 8 pode considerar-se que $\sum A_w^-$

é constituído sòmente pela soma dos aniões tartáricos, málicos (1) e os da 2.^a função do ácido fosfórico. Quanto a este último ácido, dada a pequena concentração em que existe nos mostos e ao valor elevado do pH da 2.^a função, só interessará começar a considerá-lo para valores de pH superiores a 5.

Assim, pois, para a zona da curva entre pH 3 e pH 5, a equação (2) poderá escrever-se (2):

$$tT + mM = H^+ + Alc + bs \quad (3)$$

em que:

$$tT = T_1^- + T_2^- = t_1T + t_2T$$

e

$$mM = M_1^- + M_2^- = m_1M + m_2M$$

Sendo T a concentração molar do ácido tartárico, e T_1^- e T_2^- as concentrações respectivamente dos aniões da 1.^a e 2.^a função do ácido tartárico. As letras M , M_1^- e M_2^- , têm idêntico significado referidas ao ácido málico.

Aos coeficientes « t » e « m » correspondem valores definidos para cada pH e que podem calcular-se, como veremos, a partir das constantes de equilíbrio dos respectivos ácidos. Representam a percentagem de ionização isto é, o número de cargas eléctricas negativas (em c. c. N) que uma «mole» de ácido introduz na solução e por isso se designam também por «coeficientes de carga».

Assim, para o ácido tartárico, por exemplo, será:

$$t = t_1 + t_2 \quad (4)$$

em que:

$$t_1 \text{ e } t_2$$

(1) Existem no mosto outras funções ácidas orgânicas, como as do ácido cítrico, por exemplo, mas em quantidades tão diminutas que se podem desprezar. Efectivamente, mais de 95% do total em ácidos orgânicos do mosto é constituído pela soma málico + tartárico.

(2) Para a dedução das relações que se estabelecem a seguir nós considerámos os ácidos dipróticos como contendo duas funções ácidas que se dissociam independentemente uma da outra. O ácido tartárico, por exemplo, será tratado como se fosse um conjunto de dois ácidos monopróticos diferentes, T_1H e T_2H , mas existindo em igual concentração e que se representa por T . Sobre este assunto ver «Apêndice» no final do trabalho.

são tais que:

$$\text{pH} = \text{pK}_{T_1} + \log \frac{t_1}{1-t_1} = \text{pK}_{T_2} + \log \frac{t_2}{1-t_2} \quad (5)$$

em que pK_{T_1} e pK_{T_2} são os cologarítmos das constantes de massa que definem as condições de equilíbrio respectivamente da 1.^a e 2.^a função do ácido tartárico.

Idênticamente teríamos para o ácido málico:

$$m = m_1 + m_2$$

e

$$\text{pH} = \text{pK}_{M_1} + \log \frac{m_1}{1-m_1} = \text{pK}_{M_2} + \log \frac{m_2}{1-m_2} \quad (6)$$

ESTABILIZAÇÃO DOS VALORES pK

Para que a equação (3) possa ser utilizada na prática, é preciso que os valores de «t» e «m» sejam conhecidos com suficiente rigor. Para isso necessário se torna conhecer os valores dos vários pK com grande aproximação. Surge aqui a primeira dificuldade prática. Com efeito, tratando-se de constantes de massa, o seu valor depende da força iônica do meio. Esta pode variar de mosto para mosto, e dentro dum mesmo mosto muda durante a titulação em virtude não só dos iões da base forte que se vão adicionando como também pelo aumento do grau de dissociação dos ácidos.

PATO (1960), procurou resolver esta dificuldade estabelecendo diluições dos vinhos, antes da titulação; estas seriam proporcionais às forças iônicas calculadas aproximadamente a partir da acidez de titulação determinada entre pH 3 e pH 8.

A solução que preconizamos é diferente, na intenção de conseguir uma realização prática mais cómoda. Consiste em tentar estabelecer no meio a titular um nível de força iônica acentuadamente elevado (pela adição duma quantidade suficiente de ClNa, por exemplo), de maneira a atenuar os efeitos provocados por diferenças de composição química dos mostos. Durante a titulação este nível será mantido utilizando como neutralizante uma solução alcalina contendo ClNa na concentração conveniente.

Para a escolha do nível adequado de cloreto de sódio a utilizar, torna-se cómodo analisar a variação do valor $\frac{\text{pK}_1 + \text{pK}_2}{2}$ para várias concentrações de ácido.

Na verdade, este valor é facilmente determinável, pois que, para o ácido tartárico:

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_{T_1} + \text{pK}_{T_2}}{2}$$

quando

$$t = t_1 + t_2 = 1 \quad (7)$$

e para o ácido málico:

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_{M_1} + \text{pK}_{M_2}}{2}$$

quando

$$m = m_1 + m_2 = 1 \quad (8)$$

Efectivamente, se somarmos as duas equações de (5), teremos, para o ácido tartárico:

$$2\text{pH} = \text{pK}_{T_1} + \text{pK}_{T_2} + \log \frac{t_1 t_2}{1 - (t_1 + t_2) + t_1 t_2} \quad (9)$$

donde, quando for

$$t_1 + t_2 = 1$$

será:

$$2\text{pH} = \text{pK}_{T_1} + \text{pK}_{T_2}$$

ou

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_{T_1} + \text{pK}_{T_2}}{2}$$

e idênticamente para o ácido málico.

Como a variação da semi-soma é consequência das variações individuais dos respectivos pK é razoável que, verificada a estabilização do valor da semi-soma, se admita que essa constância seja atributo também de cada um dos pK.

Para o estudo deste aspecto do problema seguiu-se a seguinte técnica:

Prepararam-se, em balões de 50 ml, soluções de ácido tartárico, nas seguintes concentrações: 2,5-5-10 e 15 milimoles/l.

A cada uma das concentrações correspondiam 3 balões; o 1.^o neutralizado a 25% (ou seja, adicionado de 0,25 c.c.N de soda cáustica por cada milimole de ácido tartárico), o 2.^o neutralizado a 50% e o 3.^o a 75%.

Em seguida, preparou-se nova série de 12 balões, idênticos aos anteriores mas contendo cada um 100 c. c. N/l de cloreto de sódio (ou seja 5 c. c. N em cada balão) e ainda uma 3.^a série contendo 200 c. c. N/l.

Para o ácido málico procedeu-se de maneira semelhante.

QUADRO I — Determinação do pH a diferentes concentrações e neutralizações

Concentração do ácido milimoles/l	Cloreto de sódio c. c. N/l	ÁCIDO TARTÁRICO			ÁCIDO MÁLICO		
		Neutr. 25%	Neutr. 50%	Neutr. 75%	Neutr. 25%	Neutr. 50%	Neutr. 75%
2,5	0	3,25	3,69	4,30	3,54	4,20	4,95
	100	3,16	3,54	4,06	3,44	4,03	4,73
	200	3,13	3,46	3,98	3,41	3,98	4,65
5,0	0	3,12	3,63	4,24	3,47	4,15	4,92
	100	3,03	3,48	4,04	3,35	3,98	4,72
	200	3,00	3,40	3,95	3,33	3,94	4,64
10,0	0	3,04	3,58	4,20	3,41	4,10	4,88
	100	2,94	3,44	4,02	3,28	3,95	4,71
	200	2,90	3,37	3,92	3,26	3,92	4,64
20	0	2,96	3,53	4,13	3,36	4,06	4,48
	100	2,85	3,40	3,99	3,24	3,94	4,69
	200	2,82	3,34	3,90	3,22	3,90	4,63

O pH de cada caso foi determinado com o maior rigor possível. Os valores observados constam do Quadro I.

$$\text{Cálculo do valor } \text{pH}_x = \frac{\text{pK}_1 + \text{pK}_2}{2}$$

Nos casos correspondentes a 50% de neutralização (e reportando-nos ao ácido tartárico) a equação de electroneutralidade pode escrever-se:

$$t_{(50\%)} T = H_{(50\%)}^+ + bs_{(50\%)}$$

Como $bs_{(50\%)} = T$ é evidente que $t_{(50\%)}$ é superior a 1. O ponto de pH_x corresponde, pois, a uma adição de soda que podemos representar por $T - \Delta bs_x$ e inferior a T c. c. N/l. Este ponto determina-se graficamente conforme se passa a descrever:

Consideremos o caso correspondente ao ácido tartárico isolado, isto é, sem ClNa e na concentração de 2,5 milimoles/l.

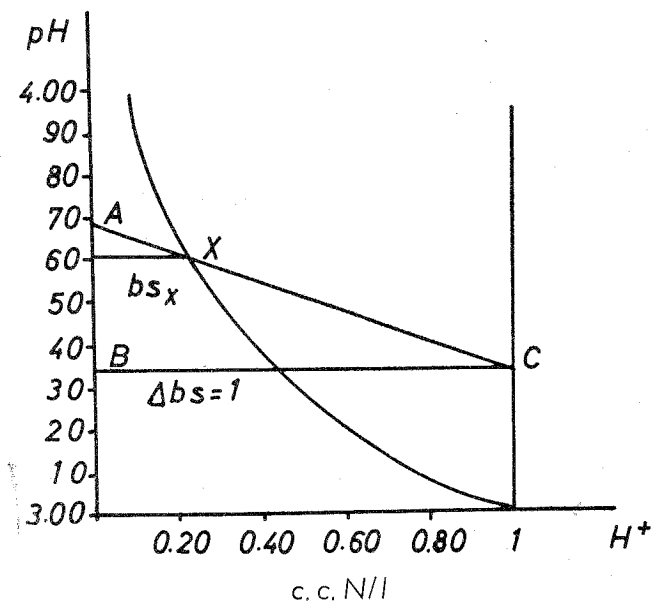


Fig. 1 — Determinação do valor de pH correspondente ao ponto em que o coeficiente de carga é igual a um.

No gráfico representado na Fig. 1 marquemos no eixo das ordenadas o ponto A correspondente ao pH na zona de 50% de neutralização, ou seja, no caso em consideração, $\text{pH} = 3,69$.

A partir da variação de pH entre a zona de 50% e a zona de 25% de neutralização calculemos o valor de pH que corresponde a uma adição de soda equivalente a $(bs_{(50\%)} - 1)$ c. c. N/l.

Como no caso de 25% de neutralização o pH lido foi de 3,25 correspondendo em relação aos 50% de neutralização a uma adição de soda igual a $-1,25$ c. c. N/l, teremos:

para

$$\Delta bs = -1,25$$

$$\Delta \text{pH} = 3,25 - 3,69 = -0,44$$

logo, para:

$$\Delta bs = -1 \quad \Delta pH = -\frac{0,44}{1,25} = -0,35$$

Assim, o pH no ponto correspondente a $\Delta bs = -1$, será:

$$pH_B = 3,69 - 0,35 = 3,34$$

Marquemos depois no eixo das ordenadas o ponto B correspondente a $pH = 3,34$. A partir deste ponto tracemos uma paralela ao eixo das abcissas. Esta paralela interceptará a vertical que passa pela abcissa igual a 1 no ponto C.

Tracemos a recta AC. Esta recta cortará a curva das concentrações hidrogeniónicas no ponto X. É fácil verificar que a este ponto corresponde o valor pH_x procurado (neste caso igual a 3,60):

Efectivamente, neste ponto será:

$$t_x T = H_x^+ + (bs_{(50\%)} - \Delta bs_x)$$

mas como:

$$bs_{(50\%)} = T$$

e no ponto X é (Fig. 1):

$$H_x^+ = bs_x$$

temos:

$$t_x T = T$$

ou

$$t_x = 1$$

$$c. q. d.$$

Os valores de pH_x de todos os outros casos foram calculados pelo mesmo processo. Nas Figs. 2 e 3 apresentam-se curvas construídas com os valores encontrados.

Podemos verificar que, em relação ao ácido tartárico em solução simples, a semi-soma dos pK variou entre 3,60 e 3,50 para uma variação de concentração de 2,5 milimoles/l a 20 milimoles/l.

Na presença de 100 c.c.N/l de ClNa os valores desceram, e a variação baixou de 3,42 a 3,37.

Com 200 c. c. N/l de ClNa observou-se para a zona de concentrações estudadas uma estabilização praticamente perfeita — o valor da semi-soma dos pK foi de 3,32.

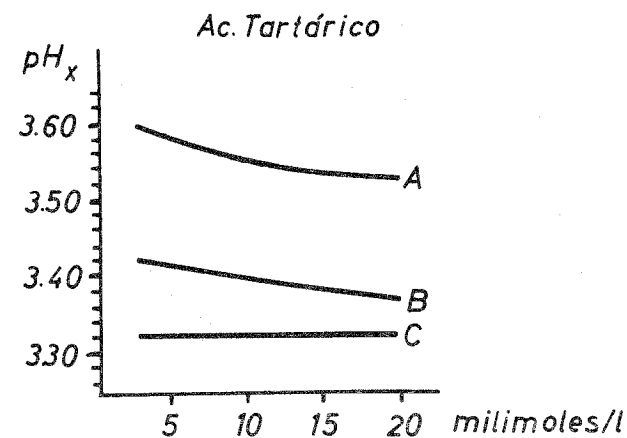


Fig. 2

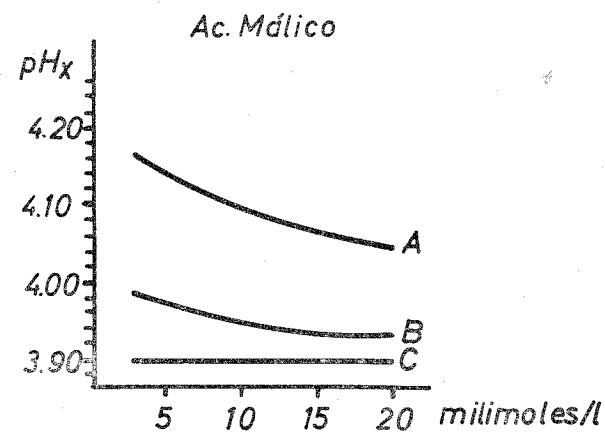


Fig. 3

Fig. 2 e 3 — Variação de pH_x (semi-soma dos pK) para várias condições de força iónica. A — isolado; B — com ClNa (100 c. c. N/l); C — com ClNa (200 c. c. N/l).

Para o ácido málico (Fig. 3) a estabilização foi também conseguida com uma concentração em ClNa de 200 c.c.N/l, e o valor encontrado nestas condições foi 3,90.

Cálculo dos pK— Verificamos a possibilidade de obter uma constância razoável nos valores dos pK pela adição duma solução de ClNa com uma concentração equivalente a 200 c. c. N/l.

Interessa-nos, pois, conhecer para estas condições quais os valores individuais a atribuir a cada pK. Vejamos o processo seguido.

Para o ácido tartárico, de (9) podemos pôr:

$$2 \text{pH} = 2 \text{pH}_x + \log \frac{t_1 (t - t_1)}{(1 - t_1) (1 - t + t_1)} \quad (10)$$

em que pH_x para as condições em estudo é igual a 3,32.

Nesta expressão a única incógnita é t_1 pois conhece-se o valor de t através da relação:

$$tT = H^+ + bs \quad (11)$$

A expressão (11) indica-nos ainda, que para a determinação dos pK individuais é preferível utilizar os valores medidos nos casos de 75 % de neutralização. De facto, nesta zona, o valor e a variação de H^+ são menores, donde resulta menor imprecisão na determinação de t .

Na expressão (10) podemos considerar:

$$\frac{t_1 (t - t_1)}{(1 - t_1) (1 - t + t_1)} = A \quad (12)$$

em que A é conhecido, pois que:

$$\log A = 2 (\text{pH} - \text{pH}_x)$$

Assim, pois, a relação (12) pode escrever-se sob a forma:

$$(1 - A) t_1^2 + t(A - 1) t_1 + A(1 - t) = 0 \quad (13)$$

que é uma equação do 2.º grau.

Vejamos agora um exemplo:

Consideremos o caso do ácido tartárico na concentração de 5 milimoles/l, na presença de 200 c. c. N/l de ClNa.

O pH medido na zona de 75% foi de 3,95. Portanto será:

$$\log A = 2 \times 0,63 = 1,26$$

donde

$$A = 15,85$$

Fazendo $H^+ = 0,11$ para $\text{pH} = 3,95$ e uma vez que $bs = 7,50$ e $T = 5,00$, teremos, de (11)

$$t = \frac{7,61}{5,00} = 1,522$$

Assim, substituindo t e A pelos seus valores e resolvendo a equação (13):

$$t_1 = \begin{cases} 0,924 \\ 0,598 \end{cases}$$

Isto é:

$$t_1 = 0,924$$

e

$$t_2 = 0,598$$

Entrando com estes valores nas expressões (5), teremos finalmente:

$$\text{pK}_1 = \text{pH} - \log \frac{0,924}{0,076} = 3,95 - 1,09 = 2,86$$

$$\text{pK}_2 = 3,95 - 0,17 = 3,78$$

Por este processo se determinaram os pK nos outros casos quer para o ácido tartárico quer para o ácido málico. Os valores encontrados constam do Quadro II.

QUADRO II—Valores de pK

Concentração de ácido milimoles/l	Cloreto de sódio c. c. N/l	ÁCIDO TARTÁRICO		ÁCIDO MÁLICO	
		pK _{T₁}	pK _{T₂}	pK _{M₁}	pK _{M₂}
2,5	200	2,87	3,77	3,22	4,58
5,0	»	2,86	3,78	3,26	4,56
10	»	2,89	3,75	3,22	4,57
20	»	2,87	3,75	3,24	4,56

Para o intervalo de concentrações estudado, os valores dos pK determinados apresentam variações pequenas e que podem ser atribuídas a erros de cálculo provocados por imprecisões na determinação do pH das soluções.

Assim, pois, admitimos que, para concentrações equivalentes ao intervalo estudado e na presença de 200 c.c.N/l de ClNa se poderá atribuir aos vários pK os valores médios seguintes:

Para o ácido tartárico:

$$\begin{cases} \text{pK}_{T_1} = 2,87 \\ \text{pK}_{T_2} = 3,76 \end{cases}$$

e para o ácido málico:

$$\begin{cases} \text{pK}_{M_1} = 3,24 \\ \text{pK}_{M_2} = 4,57 \end{cases}$$

DETERMINAÇÃO DO ÁCIDO TARTÁRICO (T) E DO ÁCIDO MÁLICO (M)

Vejamos como podemos utilizar a equação (3) para a determinação de T e M.

Consideremos dois pontos A e A' definidos pelos valores de pH respectivamente igual a pH_A e pH_{A'}. A equação (3) pode escrever-se, para o ponto A:

$$t_A T + m_A M = H_A^+ + Alc + bs_A \quad (14)$$

e no ponto A':

$$t_{A'} T + m_{A'} M = H_{A'}^+ + Alc + bs_{A'} \quad (15)$$

se subtrairmos (15) de (14):

$$(t_{A'} - t_A) T + (m_{A'} - m_A) M = (H_{A'}^+ - H_A^+) + (bs_{A'} - bs_A)$$

Representando $(t_{A'} - t_A)$ por $\Delta_1 t$; $(m_{A'} - m_A)$ por $\Delta_1 m$; etc. será:

$$\Delta_1 t \cdot T + \Delta_1 m \cdot M = \Delta_1 H^+ + \Delta_1 bs \quad (16)$$

Para outros dois pontos da curva:

$$\Delta_2 t \cdot T + \Delta_2 m \cdot M = \Delta_2 H^+ + \Delta_2 bs \quad (17)$$

Nestas duas equações os valores ΔH^+ são conhecidos, pois podem calcular-se a partir dos valores de pH em cada ponto. Os valores Δbs representam a soda gasta em cada intervalo considerado e são portanto também conhecidos.

Se pusermos:

$$N = \Delta H^+ + \Delta bs \quad (18)$$

as equações (16) e (17) poderão escrever-se:

$$\begin{cases} \Delta_1 t \cdot T + \Delta_1 m \cdot M = N_1 \\ \Delta_2 t \cdot T + \Delta_2 m \cdot M = N_2 \end{cases} \quad (19)$$

Temos, pois, um sistema de duas equações em que as duas únicas incógnitas são T e M.

Os valores de T e M poderão ser determinados pelas relações:

$$T = \frac{\begin{vmatrix} N_1 & \Delta_1 m \\ N_2 & \Delta_2 m \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \Delta_1 t & \Delta_1 m \\ \Delta_2 t & \Delta_2 m \end{vmatrix}} = \frac{\Delta_2 m \cdot N_1 - \Delta_1 m \cdot N_2}{\Delta_1 t \cdot \Delta_2 m - \Delta_2 t \cdot \Delta_1 m}$$

$$M = \frac{\begin{vmatrix} \Delta_1 t & N_1 \\ \Delta_2 t & N_2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \Delta_1 t & \Delta_1 m \\ \Delta_2 t & \Delta_2 m \end{vmatrix}} = \frac{\Delta_1 t \cdot N_2 - \Delta_2 t \cdot N_1}{\Delta_1 t \cdot \Delta_2 m - \Delta_2 t \cdot \Delta_1 m}$$

A fim de que as expressões apresentadas conduzam, na prática, a resultados aceitáveis, torna-se necessário que qualquer pequena imprecisão na determinação de N_1 e N_2 provoque o mínimo de erros no cálculo de T e M. Para isso é preciso que seja máximo o valor absoluto do determinante:

$$\begin{vmatrix} \Delta_1 t & \Delta_1 m \\ \Delta_2 t & \Delta_2 m \end{vmatrix} \quad (20)$$

Interessa tanto quanto possível, que os valores $\Delta_2 t$ e $\Delta_2 m$ se afastem duma combinação linear dos valores $\Delta_1 t$ e $\Delta_1 m$.

Estas considerações estão na base do critério a seguir para a

escolha dos pontos mais convenientes da curva de titulação e que poderá resumir-se nos dois princípios:

- 1.º — Para a 1.ª equação do sistema (19) escolher dois pontos para os quais seja $\Delta_1 t = \Delta_1 m = 1$. Desta maneira o valor N_1 corresponderá directamente à soma $T + M$.
- 2.º — Para a 2.ª equação escolher dois pontos para os quais a diferença ($\Delta_2 m - \Delta_2 t$) seja máxima.

De facto, estabelecido o 1.º princípio, o 2.º conduz ao valor máximo do determinante (20).

Para os valores de pK encontrados e que atrás indicámos é fácil verificar (1) que os pontos que correspondem ao 1.º princípio são:

ponto A pH = 3,16

e

ponto A' pH = 4,63

Para a 2.ª equação um dos pontos terá que ser aquele para o qual a diferença «t—m» é máxima e que corresponde, como facilmente se poderia verificar, a pH = 4,00. Para o segundo ponto deveria escolher-se pH $\geq 7,00$. Acontece porém que esta região se torna inconveniente pela interferência de certas funções ácidas fracas existentes nos mostos (2.ª função do ácido fosfórico, anidrido carbónico, etc.). Convém, assim, utilizar um ponto de pH um pouco inferior ou seja pH = 6 em que o valor de «t—m» é ainda muito pequeno e as interferências apontadas se atenuam bastante.

Assim, para a 2.ª equação escolhemos:

ponto B pH = 4,00

e

ponto B' pH = 6,00

para os quais se encontra com bastante aproximação:

$$\Delta_2 t = 0,45$$

e

$$\Delta_2 m = 0,90$$

Equação resolvente — Substituindo na expressão (19) os valores encontrados para $\Delta_1 t$, $\Delta_1 m$, $\Delta_2 t$ e $\Delta_2 m$ teremos:

$$T + M = N_1$$

$$0,45 T + 0,9 M = N_2$$

As expressões que permitirão o cálculo de M e T, serão:

$$M = 2,22 N_2 - N_1$$

$$T = N_1 - M$$

Cálculo de N_1 — Como vimos o valor N_1 é dado pela expressão (de 18):

$$N_1 = \Delta_1 H^+ + \Delta_1 bs$$

Dado que o erro que se comete é desprezível tomaremos por concentração os valores determinados para as actividades hidrogeniónicas. Assim, trabalhando com soda N/10, podemos deduzir a expressão:

$$N_1 = L_{A'} - L_A - 0,007 V_A$$

em que:

$L_{A'}$ é a leitura da bureta no ponto de pH = 4,63

L_A é a leitura da bureta no ponto de pH = 3,16

V_A é o volume sobre que se titula no ponto A

Cálculo de N_2 — Para o cálculo de N_2 convém considerar a interferência da 2.ª função do ácido fosfórico no ponto B' de pH = 6,00.

Verificámos por ensaios experimentais que a pH = 6,00 cerca de 20% da 2.ª função do ácido fosfórico se encontra combinada. Por outro lado, entre pH 6,55 e pH 7,55 o ácido fosfórico consome uma quantidade de soda equivalente a 50% da 2.ª função.

Assim, será conveniente prolongar a titulação fazendo leituras nos pontos C de pH = 6,55 e C' de pH = 7,55 determinando o valor:

$$N_3 = L_{C'} - L_C$$

O valor corrigido, para N_2 , será:

$$N_2 = (L_{B'} - L_B) - 0,001 V_B - 0,4 N_3$$

(1) Ver apêndice.

DETERMINAÇÃO DA ALCALINIDADE

Ao estabelecermos a expressão (2) designámos a diferença $(\sum M^+ - \sum A_s^-)$ por «Alcalinidade». Na realidade este valor difere ligeiramente da alcalinidade que se determinaria nas cinzas do mosto em consequência de uma pequena fracção dos catiões (os catiões amónio) se volatilisarem durante a incineração.

O interesse da determinação deste valor reside, por um lado, no facto de se encontrar relacionado com a fixação de catiões minerais no bago; e por outro lado, em permitir o cálculo da fracção salificada (S) dos ácidos orgânicos, com a possibilidade da sua utilização no estabelecimento de balanços iónicos para verificação do rigor das determinações analíticas.

De facto, a fracção (S) não é mais do que A_w^- quando $bs = 0$, donde, de (2):

$$(S) = A_{w_i}^- = Alc. + H^+$$

onde $\sum A_{w_i}^-$ representa o valor de $\sum A_w^-$ no ponto inicial da curva em que, portanto, $bs = 0$.

O valor Alc calcula-se, uma vez determinados T e M, a partir da equação (3), servindo para isso qualquer ponto da curva. Desde que se escolha um ponto em que o pH não seja muito baixo ($pH > 5$) poderá desprezar-se H^+ na equação (3) e a expressão reduzir-se-à a:

$$Alc = bs - (tT + mM) \tag{21}$$

Para facilidade de cálculo é conveniente utilizar o ponto B' de $pH = 6,00$. Para este ponto os valores de «t» e «m» podem considerar-se, sem erro sensível, iguais a 2 e portanto a expressão (21) tomará a forma:

$$Alc = 2(T + M) - bs_{B'}$$

O valor $bs_{B'}$ deve ser corrigido da fracção de CINa que foi consumida a neutralizar outras funções ácidas diferentes tal como indicámos para o cálculo de N_2 . Assim, e considerando que $T + M = N_1$, teremos:

$$Alc = 2N_1 - (L_{B'} - 0,4N_3)$$

Em certos mostos o pH inicial é superior a 3,16 pelo que há necessidade de adicionar uma determinada quantidade de ClH de maneira a levar o pH a um valor inferior ou igual a 3,16. Obter-se-à a expressão:

$$Alc = 2N_1 - (L_{B'} - 0,4N_3) + Ac \tag{22}$$

se for Ac a quantidade de ácido adicionada para se chegar àquele valor de pH.

VERIFICAÇÃO DO MÉTODO

MATERIAL UTILIZADO

Aparelhagem — Aparelho para a determinação do pH, modelo «pH Meter 22» de fabrico dinamarquês (Radiometer), equipado com o acessório denominado «Scale Expander».

Este conjunto permite leituras directas de pH até ao 0,01. Desta maneira a precisão é limitada unicamente pelos electrodos.

- Electrodo de vidro (tipo 202B)
- Electrodo de calomelanos (tipo K 100)
- Acessório para titulações potenciométricas. . (tipo TTA1)

Reagentes — Soluções de:

- soda cáustica N/10 (contendo 11,7 g/l de cloreto de sódio);
- ácido clorídrico N/10 (contendo também 11,7 g/l de cloreto de sódio);
- cloreto de sódio 2N (117 g/l de CINa).

Padrão de Michaelis — ($pH = 4,62$) — 50 ml de soda cáustica N, 100 ml de ácido acético N e água destilada quanto baste para 500 ml.

Padrão de $pH = 3,16$ — 12,40 ml de OHNa N/10 (0,2N em CINa) + 0,225 gr de ácido tartárico + 5 ml de CINa 2N e 45 ml de água destilada.

Todos os reagentes devem ser, tanto quanto possível, preparados com água destilada isenta de gás carbónico.

TÉCNICA OPERATÓRIA

Para um copo de 100 ml medem-se 10 ou 20 ml de mosto (convém que o volume de mosto medido seja tal que conduza a um consumo de soda N/10 que se situe entre 10 e 30 ml) e adi-

cionam-se 5 ml de solução de cloreto de sódio 2 N e água destilada quanto baste para perfazer o volume de 50 ml.

Se necessário, expurga-se o gás carbônico pelo vácuo ou por aquecimento.

Coloca-se o copo no dispositivo de titulação e mergulham-se os electrodos tomando o cuidado de que o agitador quando em movimento não toque nos electrodos. O aparelho de pH deve ter sido previamente padronizado e verificado com as duas soluções padrão (1).

Verifica-se o pH inicial (isto é, o pH na ausência de quaisquer adições). Se o seu valor for superior a 3,16 adiciona-se ácido clorídrico N/10 (0,2N em cloreto de sódio) até levar o pH a 3,16 e regista-se o volume Ac de ml de ácido clorídrico que foram necessários. A seguir procede-se à titulação com soda N/10 (0,2N em cloreto de sódio) registando-se as leituras da bureta correspondente aos vários pH 3,16-4,00-4,63-6,00-6,55 e 7,55.

A anotação das leituras e a realização dos cálculos pode ser feita conforme se indica no Quadro III que se apresenta com um exemplo de titulação.

RESULTADOS

Operando sobre misturas conhecidas de ácido tartárico, málico e fosfórico verificámos as relações teóricas estabelecidas com a aproximação que seria de esperar para uma precisão nas determinações de pH de $\pm 0,02$. Assim:

O valor da soma $T + M$ é determinado com grande rigor sendo os desvios em relação ao valor real normalmente inferiores a 1 %.

Os desvios na determinação de T e de M são, como seria de esperar, praticamente iguais e de sinais contrários, raramente ultrapassando 2 % da soma $T + M$.

Procurando avaliar o ácido fosfórico presente através da expressão $F = 2 N_3$ somos conduzidos a atribuir valores superiores aos reais. Para uma tomada de 10 ml os erros para mais correspondem a cerca de 1 a 2,5 milimoles/l. Este erro é devido principalmente à carbonatação da soda com que se titula.

(1) Aferido o aparelho com o padrão de Michaelis deverá reproduzir o pH do padrão pH = 3,16 com um desvio não superior a $\pm 0,01$.

A temperatura do líquido a titular deve ser igual à dos padrões com que se afine o aparelho.

QUADRO III — Electrotitulação. Registo de análise

Volume da tomada $V = 10$
 Volume inicial de titulação $V_I = 50$
 pH no início da titulação $pH_I = 3,33$
 Volume de ClH N/10 adicionado $Ac = 1,10$

pH	OHNa N/10 ml L	Correcção à leitura L da bureta ξ	Leitura corrigida $L = L + \xi$
A	3,16	$L_A = 0,00$	$\xi_A = +0,007$ $V_A = +0,36$ $L_A = 0,36$
B	4,00	$L_B = 5,00$	$\xi_B = +0,001$ $V_B = +0,06$ $L_B = 5,06$
A'	4,63	$L_{A'} = 7,40$	$\xi_{A'} = 0$ $L_{A'} = 7,40$
B'	6,00	$L_{B'} = 9,20$	$\xi_{B'} = -0,4$ $N_3 = -0,12$ $L_{B'} = 9,08$
C	6,55	$L_C = 9,45$	$\xi_C = 0$ $L_C = 9,45$
C'	7,55	$L_{C'} = 9,75$	$\xi_{C'} = 0$ $L_{C'} = 9,75$

$$V_A = V_I + a + L_A = 51,1$$

$$V_B = V_I + a + L_B = 56,1$$

$$N_1 = L_{A'} - L_A = 7,04$$

$$N_2 = L_{B'} - L_B = 4,02$$

$$N_3 = L_{C'} - L_C = 0,30$$

$$M = 2,22 N_2 - N_1 = 1,88 \text{ milimoles/10 na tomada } ^{(1)} \quad M = 19 \text{ milimoles/l}$$

$$T = N_1 - M = 5,19 \text{ » » » } \quad T = 52 \text{ »}$$

$$Alc = 2 N_1 - L_{B'} + Ac = 6,10 \text{ c.c.N/10 » » } \quad Alc = 61 \text{ c.c.N/l}$$

(1) Para converter em milimoles/l e c. c. N/l multiplicar por $\frac{100}{V}$.

Quanto à alcalinidade os resultados obtidos foram também excelentes.

Influência do açúcar — A presença de açúcar, nas doses presentes nos mostos, pouco interfere. Verificámos em soluções sintéticas que pode corrigir-se a sua influência através das expressões:

$$\Delta M = + 0,005 M \times S$$

$$\Delta T = + (0,003 T - 0,005 M) S$$

em que ΔM e ΔT representam as correcções a introduzir aos valores de M e T respectivamente.

O valor S corresponde ao número de gramas de açúcar presentes na tomada. Só para mostos muito ricos em açúcar e para grandes volumes de tomada se tornará necessário considerar a interferência do açúcar.

Interferência do ácido cítrico — As variações do coeficiente de carga do ácido cítrico nos dois intervalos de titulação considerados são (para as condições de titulação citadas):

$$\Delta_{1c} = 1,07$$

$$\Delta_{2c} = 1,46$$

Como:

$$2,2 \Delta_{2c} - \Delta_{1c} = 2,17$$

e

$$1,07 - 2,17 = -1,10$$

é evidente que cada milimole de ácido cítrico presente levará a atribuir um valor superior em 2,17 milimoles para o ácido málico e de menos 1,10 milimoles para o ácido tartárico.

Dado, porém, que o ácido cítrico existe em quantidades muito deminutas (raramente atingindo 2 milimoles por litro) e que as maiores quantidades se encontram no início da maturação em que os teores de ácido málico são elevadíssimos, o erro a que conduz, em percentagem, é sempre muito pequeno.

Eficiência em mostos — Um dado mosto foi dividido em duas fracções. A uma fracção, que se designou por A fez-se baixar a alcalinidade pela adição de 20 c. c. N/l de ácido clorídrico. Na outra

QUADRO IV — *Apreciação do rigor do método com base em determinações no mosto e em solução sintética*

Ácido Málico		Ácido Tartárico		Alcalinidade		2 N ₃ (Fósforo)		
milimoles/l	Desvio em relação à média	milimoles/l	Desvio em relação a média	c. c. N/l	Desvio em relação à média	milimoles/l	Desvio em relação à média	
<i>Mosto A</i>								
11,5	+ 0,27	32,9	- 0,55	28,6	- 0,28	6,0	- 0,4	
11,6	+ 0,37	32,7	- 0,70	28,1	- 0,78	7,0	+ 0,6	
11,1	- 0,13	33,1	- 0,35	28,2	- 0,68	7,0	+ 0,6	
10,5	- 0,73	34,7	+ 1,25	29,7	+ 0,82	6,0	- 0,4	
11,5	+ 0,27	33,8	+ 0,35	29,9	+ 1,02	6,0	- 0,4	
11,2	- 0,03	33,5	+ 0,05	28,8	- 0,08	6,4	0	
Soma	67,4	1,80	200,7	3,25	173,3	3,66	38,4	2,4
Média	11,23		33,45		28,88		6,4	
Desvio médio		± 0,30		± 0,54		± 0,61		± 0,40
 <i>Mosto B = A +</i>								
$\left\{ \begin{array}{l} 30 \text{ milimoles/l de Ácido Málico} \\ 40 \text{ " " " Tartárico} \\ 10 \text{ " " " Fosfórico} \end{array} \right.$								
41,0	+ 0,40	72,5	- 0,73	48,0	- 0,73	15,2	+ 0,03	
40,8	+ 0,20	72,9	- 0,33	48,1	- 0,63	15,0	- 0,17	
39,7	- 0,90	74,0	+ 0,77	48,1	- 0,63	14,8	- 0,37	
41,2	+ 0,60	72,7	- 0,53	49,3	+ 0,57	15,4	+ 0,23	
40,7	+ 0,10	73,5	+ 0,27	49,6	+ 0,87	15,0	- 0,17	
40,2	- 0,40	73,8	+ 0,57	49,3	+ 0,57	15,6	+ 0,43	
Soma	243,6	2,6	439,4	3,20	282,4	4,00	91,0	1,40
Média	40,6		73,23		48,73		15,17	
Desvio médio		± 0,43		± 0,53		± 0,67		± 0,23

fracção, designada por B, adicionou-se ácido málico, tartárico e fosfórico à razão de 40, 30 e 10 milimoles/l respectivamente. Proce-
deu-se à titulação realizando-se seis repetições em cada caso.

Os resultados constam do Quadro IV, pág. 23.

Num e noutro caso o ácido tartárico foi determinado também, por precipitação, sob a forma de racemato de cálcio, segundo a técnica de MÁRIO PATO (1942) (1). Os números obtidos por este método foram: para o mosto A — 32,2 milimoles por litro; para o mosto B — 73,8 milimoles por litro. Como se vê estes números afastam-se pouco dos obtidos por electrotitulação. Quanto a estes últimos podemos observar o seguinte:

Os valores médios determinados, por electrotitulação, no mosto A, foram para o ácido tartárico, málico e alcalinidade, respectivamente: 33,45 — 11,23 e 28,88 milimoles/l, com os desvios médios respectivos $\pm 0,62$; $\pm 0,30$ e $\pm 0,62$.

No mosto B os valores foram 73,23; 40,6 e 48,73 com desvios médios da mesma natureza dos anteriores. O Quadro V mostra as diferenças entre os valores médios encontrados e as adições que realmente se fizeram. Como se vê, as adições calculadas através das diferenças entre as médias apresentam desvios em relação aos valores reais muito pequenos. Utilizando valores individuais de cada série os erros nas adições calculadas situaram-se, nos casos mais desfavoráveis, entre 5 e 7% dos valores reais.

No Quadro VI, apresentam-se, para uma série de 15 mostos, os valores obtidos para o ácido tartárico. Numa primeira coluna figuram os números determinados pelo método de precipitação sob a forma de racemato de cálcio (M. PATO, 1942); na coluna seguinte os valores obtidos por electrotitulação; finalmente, numa 3.ª coluna apresentam-se os desvios expressos em percentagem em relação aos valores obtidos por precipitação. Os desvios máximos, nas condições em que operámos, foram inferiores a 7% como se pode verificar pela última coluna do respectivo Quadro.

(1) Para evitar o inconveniente apontado pelo Instituto do Vinho do Porto da deficiente lavagem do precipitado quando presente quantidade avultada de açúcares, melhorou-se a técnica da seguinte maneira: antes de se proceder à lavagem final com água destilada, como descreve o método, fazia-se uma lavagem com 20 mililitros da solução de lavagem (água saturada de racemato de cálcio), 5 ml de cada vez.

QUADRO V — *Apreciação do rigor do método*

Mosto A Média de 6 determinações milimoles/l	Mosto B Média de 6 determinações milimoles/l	Adição calculada milimoles/l	Adição real milimoles/l	Diferença milimoles/l
<i>ÁCIDO TARTÁRICO</i>				
33,45	73,23	39,78	40,00	— 0,22
33,37 (a)	73,18 (a)	39,81	40,00	— 0,19
<i>ÁCIDO MÁLICO</i>				
11,23	40,60	29,37	30,00	— 0,63
11,40 (a)	40,10	29,70	30,00	— 0,30
<i>ALCALINIDADE</i>				
28,88	48,73	19,85	20,00	— 0,15

(a) Valores corrigidos do efeito do açúcar (2,5 g na tomada)

QUADRO VI — *Comparação entre o método de Mário Pato e o método utilizado (Pato e Beck)*

Mosto N.º	Ácido tartárico (milimoles/l)		
	Por precipitação	Por electrotitulação	Desvio %
1	54,4	54,3	— 0,2
2	52,0	52,7	+ 1,3
3	46,8	46,7	— 0,2
4	43,2	45,9	+ 6,3
5	50,0	52,3	+ 4,6
6	44,0	47,0	+ 6,8
7	48,0	49,4	+ 2,9
8	48,7	48,1	— 1,2
9	71,5	67,9	— 5,0
10	63,2	66,0	+ 4,4
11	52,4	53,1	+ 1,3
12	49,2	50,2	+ 2,0
13	82,6	77,0	— 6,8
14	47,2	49,5	+ 4,9
15	47,7	46,8	— 1,9

PERSPECTIVAS DE UTILIZAÇÃO DO MÉTODO
EM VINHOS

É evidente que a aplicação do método descrito aos vinhos não permitirá uma avaliação correcta dos teores em ácido tartárico, málico e alcalinidade. O vinho constitui um meio mais complexo do que o mosto, pois contém um maior número de funções ácidas que interessam a região da curva de titulação utilizada. Os resultados que se obtêm virão afectados de erros maiores ou menores, não desprezíveis, e dependendo da composição do vinho.

Os valores que se determinam, por não terem um significado preciso, denominaremos de índices — índice T, índice M e índice A. A análise da variação destes índices durante a evolução do vinho, fornecerá informações de grande interesse sobre as modificações que nele vão tendo lugar. Assim:

Precipitações tartáricas

Cremortártaro — A precipitação de cada milimole de ácido tartárico, por litro, provocará diminuições dos índices T e A de 1 unidade e não afectará o índice M.

Tartarato de cálcio — Cada milimole por litro de tartarato de cálcio precipitada diminuirá de duas unidades o índice A e de uma unidade o índice T. O índice M não sofrerá alteração.

Adições de ácido tartárico — Cada milimole por litro de ácido tartárico adicionada elevará o índice T de uma unidade sem alteração dos outros índices.

Fermentação maloláctica — As variações dos coeficientes de carga do ácido láctico nos dois intervalos de titulação são:

$$\Delta_1 l = 0,570$$

$$\Delta_2 l = 0,262$$

Como a fermentação de uma milimole de ácido málico (2 c. c. N) dá lugar a uma milimole de ácido láctico (1 c. c. N) será fácil verificar que cada milimole por litro que fermenta terá como efeito:

- Índice M — Diminuição de 1 unidade
- » T — Aumento de 0,56 unidades
- » A — Diminuição de 0,14 unidades

Isto é, cada milimole de ácido málico transformada em láctico produzirá uma diminuição do índice M de 1 unidade, aumentará o índice T de um pouco mais de $\frac{1}{2}$ unidade e praticamente não alterará o índice A.

NOTA — Para vinhos são a acidez volátil é praticamente constante. Quando, porém, há a reccar alterações na acidez volátil e para evitar as interferências que modificações nestes constituintes introduzem nas variações dos índices, será conveniente que estes sejam determinados no resíduo de destilação do vinho utilizado na determinação da acidez volátil. Dado que não há preocupação de ter valores absolutos correctos pode também prescindir-se da correcção de N_2 em função de N_3 pelo que basta obter apenas os 4 primeiros pontos da curva de titulação.

APÊNDICE

1 — ÁCIDOS DIPRÓTICOS — MÉTODO DE CÁLCULO UTILIZADO

A maneira clássica de tratar a ionização dos ácidos dipróticos como os ácidos tartárico e málico é diferente daquela que foi utilizada no presente trabalho. De facto representando um ácido dibásico pela expressão geral XH_2 é habitual considerar-se a sua dissociação como um processo em duas etapas. Na primeira haverá a formação do anião ácido XH^- segundo o equilíbrio expresso nas seguintes relações:



Na segunda etapa de ionização os aniões XH^- darão lugar à formação dos aniões $X^{=}$ de acordo com as relações:



Não se pretende desta maneira significar que a dissociação de um dos hidrogénios ácidos só se pode verificar depois da dissociação do outro, pois não existe na configuração da estrutura molecular destes ácidos fundamento que justifique essa hipótese.

Admite-se apenas que entre os dois processos de dissociação a diferença resulta do segundo hidrogénio sofrer o efeito da carga já existente pela ionização do primeiro. Qualquer dos processos portanto poderá dar-se, indiferentemente, num ou noutro ponto da molécula.

Nas relações que utilizámos admite-se a existência de duas funções diferentes, dissociando-se independentemente e em conformidade com as respectivas constantes de dissociação. Do ponto de vista físico-químico, apoiariam esta hipótese quaisquer factos que permitissem localizar cada uma das funções em posições distintas da molécula. A razão e justificação para a utilização do método que usámos não é, contudo, de ordem físico-química pois baseia-se apenas em considerações de ordem matemática. Efectivamente, para todos os fins em que foram utilizados no presente trabalho, as expressões deduzidas conduzem precisamente aos mesmos resultados que as expressões clássicas, como facilmente se demonstra.

Com efeito, se considerarmos a concentração molecular do ácido XH_2 como sendo « a », será:

$$XH_2 + XH^- + X^{=} = a \quad (25)$$

Por outro lado, se representarmos por β o coeficiente de carga, teremos:

$$\beta = \frac{XH^- + 2X^{=}}{a} \quad (26)$$

A partir das expressões (23), (24), (25) e (26) facilmente se verifica que é:

$$\beta = \frac{2\bar{K}_1\bar{K}_2 + \bar{K}_1H}{H^2 + \bar{K}_1\bar{K}_2 + \bar{K}_1H} \quad (27)$$

No presente trabalho o coeficiente de carga do ácido tartárico, por exemplo, foi designado por t e é dado por uma expressão que pode tomar a seguinte forma [de (4) e (5)]:

$$t = \frac{2K_1K_2 + K_1H + K_2H}{H^2 + K_1K_2 + K_1H + K_2H} \quad (28)$$

Observando as expressões (27) e (28) verifica-se que será:

$$\beta = 1 \text{ quando } \bar{K}_1\bar{K}_2 = H^2, \text{ ou seja } pH = \frac{p\bar{K}_1 + p\bar{K}_2}{2}$$

e

$$t = 1 \text{ quando for } K_1K_2 = H^2, \text{ ou seja } pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2}$$

donde se conclui também que terá que ser:

$$\bar{K}_1\bar{K}_2 = K_1K_2 \quad (29)$$

De (27), (28) e (29) vê-se que para outros valores de H será também $\beta = t$ desde que:

$$\bar{K}_1H = K_1H + K_2H$$

ou seja:

$$\bar{K}_1 = K_1 + K_2 \quad (30)$$

Pela análise das expressões (29) e (30) verifica-se que entre as constantes \bar{K}_1 e \bar{K}_2 a usar nas expressões clássicas e as constantes K_1 e K_2 calculadas para as expressões que utilizámos no presente trabalho existem as seguintes relações:

$$\bar{K}_1 = K_1 + K_2 \text{ e } \bar{K}_2 = \frac{K_1K_2}{K_1 + K_2} \text{ ou } \begin{cases} K_1 = \frac{\bar{K}_1 + \sqrt{\bar{K}_1^2 - 4\bar{K}_1\bar{K}_2}}{2} \\ K_2 = \frac{\bar{K}_2 - \sqrt{\bar{K}_1^2 - 4\bar{K}_1\bar{K}_2}}{2} \end{cases} \quad (31)$$

De (31) vê-se que desde que K_2 seja suficientemente pequeno em relação a K_1 , as constantes num e noutro caso pouco diferem, pelo que o uso das mesmas constantes numa ou noutra expressão conduziria a resultados pouco diferentes.

De qualquer maneira, as expressões clássicas e utilizadas conduzem precisamente aos mesmos resultados desde que se usem as constantes apropriadas a cada caso. No presente trabalho as constantes de associação foram por nós calculadas e precisamente para servirem nas expressões utilizadas.

2 — DETERMINAÇÃO DOS INTERVALOS DE TITULAÇÃO MAIS CONVENIENTES

Indicámos atrás (pág. 12) que, em função dos pK, era fácil calcular os valores de pH que definem os intervalos de titulação mais convenientes. Vejamos como se procedeu. Reportemo-nos ao gráfico da Fig. 4. A partir das relações (5) e (6) e utilizando os

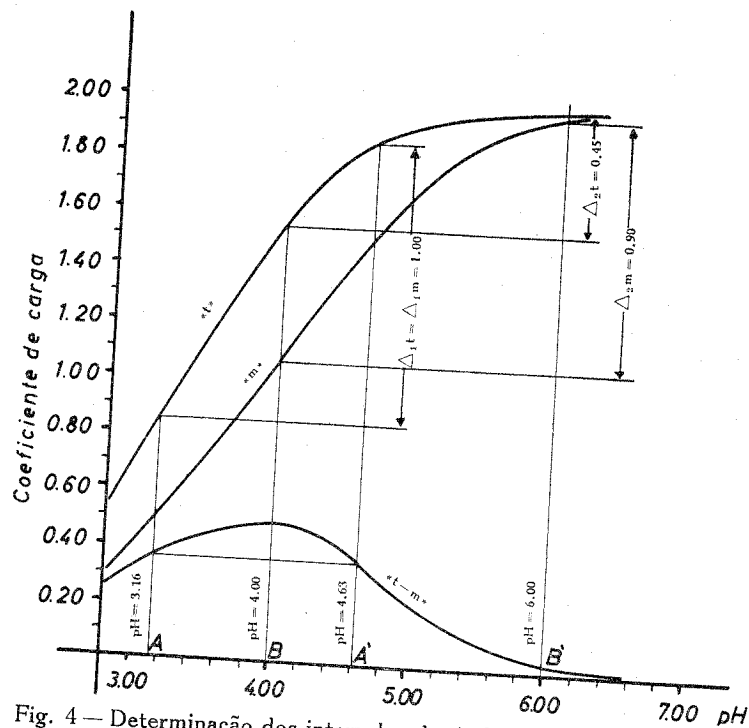


Fig. 4 — Determinação dos intervalos de titulação mais convenientes.

valores de pK determinados (na presença de 200 c. c. N/l de cloreto de sódio), calcularam-se para cada pH, os valores correspondentes de *t* e *m*. Com estes valores construíram-se as curvas «*t*», «*m*» e a correspondente «*t*—*m*».

Observemos o seguinte. Em primeiro lugar nós pretendemos definir dos pontos A e A' para os quais sejam:

$$\Delta_1 t = \Delta_1 m$$

isto é:

$$t_A - t_{A'} = m_A - m_{A'}$$

e portanto terá que ser também

$$t_A - m_A = t_{A'} - m_{A'}$$

o que significa que os pontos A e A' correspondem a pontos da curva «*t*—*m*» que são intercepções desta curva com uma paralela ao eixo das abscissas.

Como por outro lado se pretende que seja:

$$\Delta t_1 = \Delta m_1 = 1$$

é fácil verificar por tentativas, ensaiando sucessivas paralelas, que os pontos que servem são:

ponto A correspondente a pH = 3,16

e

ponto A' correspondente a pH = 4,63

Encontrados os pontos que respondem aos requisitos exigidos para a 1.^a equação vejamos como poderemos proceder para encontrar os outros.

Como dissemos, pretende-se que para a 2.^a equação o valor ($\Delta t_2 - \Delta m_2$) seja máximo. Se designarmos os dois pontos procurados por B e B', terá que ser:

$$(t_B - t_{B'}) - (m_B - m_{B'}) = \text{valor máximo}$$

ou, o que é o mesmo:

$$(t_B - m_B) - (t_{B'} - m_{B'}) = \text{valor máximo}$$

esta condição é satisfeita para os pontos:

$$B \text{ em que } (t - m) = \text{valor máximo}$$

e

$$B' \text{ em que } (t - m) = 0 \text{ (valor mínimo)}$$

O ponto B, como se pode ver pela curva «*t*—*m*», Fig. 4, corresponde a pH = 4.

Para o ponto B' deveria escolher-se um valor de pH igual a 7 ou superior. Acontece, porém, que nesta região começa a não ser de desprezar a interferência de certas funções ácidas fracas existentes nos mostos (2.^a função do ácido fosfórico, anidrido carbónico, etc.). Convém pois descer para um ponto de pH mais baixo

ou seja pH = 6 em que o valor de «t — m» é ainda muito pequeno e as interferências apontadas se atenuam bastante.

Assim, pois, para a 2.^a equação escolhamos os pontos:

B correspondente a pH = 4

e

B' correspondente a pH = 6

que satisfazem plenamente aos fins em vista.

SUMÁRIO

O método estudado e descrito permite, em mostos, a determinação expedita dos teores em ácido tartárico e málico e da fracção salificada dos ácidos orgânicos. A técnica utilizada é a de electrotitulação a vários valores de pH apresentando-se, com certo pormenor, a discussão dos princípios teóricos em que se fundamenta. A análise de mostos por este processo é simples e rápida.

O fundamento do método torna-se na prática bastante rigoroso e nele apenas pode influir o grau de aproximação com que se determinam os valores de pH, os quais variam com o aparelho de medida utilizado, com os electrodos e com o operador.

Em vinhos, sugere-se a aplicação da técnica descrita para a determinação dos índices, T, M e A. Analisando a variação destes índices ao longo da evolução do vinho poderemos obter informações quantitativas e qualitativas sobre certas modificações que nele vão tendo lugar (precipitações — bitartarato de potássio e tartarato de cálcio; fermentação maloláctica, etc.).

RÉSUMÉ

La méthode étudiée et décrite dans le présent travail permet de déterminer rapidement, dans les moûts, les teneurs en acides tartrique, malique, ainsi que la fraction salifiée des acides organiques. La technique utilisée est celle de l'électrotitrage à des valeurs différentes du pH. Les principes théoriques sur lesquels repose cette technique sont discutés en détail. Le temps exigé pour l'analyse des moûts ne dépasse pas, pour un opérateur entraîné, un

total de 10 minutes. On indique la précision obtenue, mais il faut souligner que celle-ci dépend du degré de rigueur avec laquelle sont déterminées les valeurs de pH, qui varie suivant l'appareil de mesure utilisé, suivant les électrodes et suivant l'opérateur.

Description de la technique utilisée:

Pour un vase de 100 ml de capacité mesurer 10 a 20 ml de moût, 5 ml de ClNa 2N et de l'eau distillé nécessaire pour obtenir un volume total de 50 ml. Le CO₂ peut être éliminé par le vacuum ou par chauffage. Le pH — mètre doit être préalablement vérifié avec les deux solutions tampons (pH = 3,16, pH = 4,62).

Mesurer le pH initial de la solution, s'il est supérieur a 3,16 ajouter ClH N/10 (0,2N en ClNa) pour le faire baisser à cette valeur. Ensuite faire le titrage avec OHNa N/10 (0,2N en ClNa), enregistrant les lectures de la burette à divers pH (3,16-4,00-4,63-6,00-6,55-7,55).

Les acides tartrique et malique et la fraction salifiée des acides organiques, peuvent être déterminés par les expressions suivantes:

$$M = 2,22 [(L_{B'} - L_B) - 0,001 V_B - 0,4 (L_{C'} - L_C)] - (L_{A'} - L_A - 0,007 V_A)$$

$$T = (L_{A'} - L_A - 0,007 V_A) - M$$

$$A_c = 2 (L_{A'} - L_A - 0,007 V_A) - [L_{B'} - 0,4 (L_{C'} - L_C)] + A_c$$

L_A — represente la lecture de la burette à pH = 3,16

L_B — » » » » » » » » pH = 4,00

$L_{A'}$ — » » » » » » » » pH = 4,63

$L_{B'}$ — » » » » » » » » pH = 6,00

L_C — » » » » » » » » pH = 6,55

$L_{C'}$ — » » » » » » » » pH = 7,55

V_A — volume de la solution à pH = 3,16

V_B — » » » » » » » » pH = 4,00

A_c — volume de ClH N/10 nécessaire pour faire baisser le pH initial à 3,16.

Pour les vins, on suggère l'application de la technique décrite pour la détermination des indices T, M et A. Analysant la variation de ces indices au long de l'évolution du vin, nous pourrons

obtenir des indications quantitatives et qualitatives sur certaines modifications qui s'y opèrent (précipitations — crème de tartre, tartarate de calcium; fermentation malolactique, etc.).

SUMMARY

The method worked out permits a quick determination of the tartaric and malic acid contents, and of the salified fraction of the organic acids, in musts.

A technique of electric titration to different levels of pH is used. The theoretical principles on which this method is based are presented.

The time required for the analyses does not exceed more than 10 minutes for a trained operator.

Our results showed a great degree of precision but we call your attention to the fact that this was primarily due to the high accuracy in measuring the pH. This accuracy, however, depends on the instrument used, the electrodes and the operator.

Operational and technical description of the method:

For a 100 ml Pyrex beaker measure 10 to 20 ml of must, add 5 ml of ClNa 2 N and the necessary quantity of distilled water to make a total volume of 50 ml. If necessary, the CO₂ can be eliminated by vacuum or by warming. The pH meter should be previously checked with the two buffer solutions (pH = 3,16 and pH = 4,62).

Before starting the titration, the pH is measured; if its value is superior to 3,16, ClH N/10 (0,2 N in ClNa) must be added so as to lower the pH to that value and the amount of ClH consumed is registered.

Then we proceed the titration with OHNa N/10 (0,2 N in ClNa), registering the readings of the burete at different levels of pH (3,16-4,00-4,63-6,00-6,55-7,55).

The tartaric and malic acid and the salified fraction of the organic acids are then determined by the formulas:

$$M = 2,22 [(L_{B'} - L_B) - 0,001 V_B - 0,4 (L_{C'} - L_C)] - (L_{A'} - L_A - 0,007 V_A)$$

$$T = (L_{A'} - L_A) - 0,007 V_A - M$$

$$\text{Alc} = 2 (L_{A'} - L_A - 0,007 V_A) - [L_{B'} - 0,4 (L_{C'} - L_C)] + \text{Ac}$$

where

- L_A — is the reading of the burete at pH = 3,16
- L_B — » » » » » » » pH = 4,00
- $L_{A'}$ — » » » » » » » pH = 4,63
- $L_{B'}$ — » » » » » » » pH = 6,00
- L_C — » » » » » » » pH = 6,55
- $L_{C'}$ — » » » » » » » pH = 7,55
- V_A — volume of the solution at pH = 3,16
- V_B — » » » » » » » pH = 4,00
- Ac — is the quantity of ClH N/10 necessary to lower the pH to 3,16.

For wines we suggest the technique described for determining what we called the T, M and A values. By analysing the variation of these values during wine storage we may obtain some quantitative and qualitative information on certain modifications which may take place (such as deposition of potassium bitartrate and calcium tartrate, malolactic fermentation, etc.).

BIBLIOGRAFIA

- RIBÉREAU-GAYON, J. et PEYNAUD, E.
1960 *Traité d'Oenologie I*—Librairie Polytechnique. CH. Béranger. Bordeus.
- RICCI, J. E.
1952 *Hydrogen Ion concentration* — New concepts in a Systematic treatment — Princeton University Press. N. J.
- PATO, M. A. DA SILVA
1960 *A determinação dos ácidos fixos dos vinhos por titulação electrométrica. Posição do problema.* Trabalho apresentado ao concurso para o lugar de director do Laboratório Central da J. N. V. — Dactilografado.
- PATO, MÁRIO
1942 *Doseamento rigoroso do ácido tartárico nos mostos e nos vinhos, sob a forma de racemato de cálcio, com uma única precipitação* — Ministério da Economia — Direcção Geral dos Serviços Agrícolas. Lisboa.

TRABALHOS PUBLICADOS:

VOLUME I

Série I — *VITICULTURA*

- 1 . *Anon.* — Programa Geral do Centro Nacional de Estudos Vitivinícolas.

Série II — *ENOLOGIA*

- 1 . *Anon.* — Programa Geral do Centro Nacional de Estudos Vitivinícolas.
- 2 . *Pato, C. de Miranda et Holstein-Beck, M. de Souza* — Método para a determinação simultânea dos ácidos tartárico e málico e da alcalinidade dos mostos por electrotitulação.

Série III — *ECONOMIA*

- 1 . *Anon.* — Programa Geral do Centro Nacional de Estudos Vitivinícolas.

DE VINEA ET VINO PORTUGALLÆ DOCUMENTA

Vol. I — Série II — N.º 2

MÉTODO
PARA A DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA
DOS ÁCIDOS TARTÁRICO E MÁLICO DA ALCALINIDADE
DOS MOSTOS POR ELECTROTITULAÇÃO

POR

C. DE MIRANDA PATO

E

M. DE SOUZA E HOLSTEIN-BECK

ERRATA

PÁG	LINHA	ONDE SE LÊ	DEVE LER-SE
9	Fig. 1	bs_x	Δbs_x
10	18	$H_x^+ = bs_x$	$H_x^+ = \Delta bs_x$
21	15	$V_A = V_I + a + L_A = \underline{51,1}$	$V_A = V_I + Ac + L_A = \underline{51,1}$
21	16	$V_B = V_I + a + L_B = \underline{56,1}$	$V_B = V_I + Ac + L_B = \underline{56,1}$
25	11	40,10	41,10 (a)
29	25	associação	dissociação